

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**UTVRĐIVANJE PATVORENJA KONZUMNOG
MLIJEKA DODATKOM MLIJEKA U PRAHU
MODIFICIRANOM
SPEKTROFOTOMETRIJSKOM METODOM**

DIPLOMSKI RAD

Lorena Zorić

Zagreb, travanj, 2019.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:
Proizvodnja i prerada mlijeka

**UTVRĐIVANJE PATVORENJA KONZUMNOG
MLIJEKA DODATKOM MLIJEKA U PRAHU
MODIFICIRANOM
SPEKTROFOTOMETRIJSKOM METODOM**

DIPLOMSKI RAD

Lorena Zorić

Mentor: Doc. dr. sc. Nataša Mikulec

Zagreb, travanj, 2019.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Lorena Zorić**, JMBAG 01780959719, rođena 04.05.1994. u Zagrebu, izjavljujem
da sam samostalno izradila diplomski rad naslova:

**UTVRĐIVANJE PATVORENJA KONZUMNOG MLIJEKA DODATKOM MLIJEKA
U PRAHU MODIFICIRANOM SPEKTOFOTOMETRIJSKOM METODOM**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studentice

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZVJEŠĆE
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA**

Diplomski rad studentice **Lorene Zorić**, JMBAG 01780959719, naslova

**UTVRĐIVANJE PATVORENJA KONZUMNOG MLIJEKA DODATKOM MLIJEKA
U PRAHU MODIFICIRANOM SPEKTROFOTOMETRIJSKOM METODOM**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____

Povjerenstvo:

potpis:

- | | | |
|-------------------------------------|--------|-------|
| 1. Doc. dr. sc. Nataša Mikulec | mentor | _____ |
| 2. Prof. dr. sc. Neven Antunac | član | _____ |
| 3. Doc. dr. sc. Iva Dolenčić Špehar | član | _____ |

ZAHVALA

Ovim putem zahvaljujem se mojoj mentorici, doc. dr. sc. Nataši Mikulec na pruženoj pomoći, strpljenju i ukazanom povjerenju tijekom izrade ovog diplomskog rada kao i tijekom petogodišnjeg studiranja.

Također, zahvaljujem se i mr. sc. Mirjani Maletić na ukazanoj pomoći tijekom izvođenja pokusa kao i svim profesorima, docentima i osoblju Zavoda za mljekarstvo na susretljivosti i savjetima dobivenim tijekom studija.

Najveću zahvalu dugujem svojim roditeljima, koji su mi sve ovo omogućili i bez kojih sve ovo ne bi tako stoički podnijela, kao i sestri koja je na svakom koraku bila uz mene.

Zahvaljujem se i svim prijateljima i kolegicama uz koje je studiranje bilo lakše i zabavnije.

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Lorene Zorić**, naslova

UTVRĐIVANJE PATVORENJA KONZUMNOG MLIJEKA DODATKOM MLIJEKA U PRAHU MODIFICIRANOM SPEKTROFOTOMETRIJSKOM METODOM

Razvoj metoda u svrhu sprječavanja pojavljivanja na tržištu proizvoda koji ne udovoljavaju zakonskim propisima, jedna je od ključnih zadaća u području zaštite društva. Stoga postoji stalna potreba za razvojem brzih i pouzdanih metoda u kontroli ispravnosti prehrambenih proizvoda. Često se u mljekarskoj industriji zbog isteka roka trajanja mlijeko u prahu rekonstituirano i dodaje u pasterizirano ili sterilizirano mlijeko te se bez oznake na deklaraciji proizvoda stavlja na tržište, dovodeći potrošače u zabludu. Potrošači imaju pravo znati što se nalazi u hrani, a proizvođači su ih dužni informirati i ne dovoditi ih u zabludu vezano uz sastav proizvoda, odnosno karakteristike hrane, posebno njezine prirode, identiteta i podrijetla, svojstava, količine, trajnosti kao i postupaka proizvodnje.

Cilj rada bio je provjeriti ispravnost označavanja konzumnog mlijeka te utvrditi eventualno patvorenje dodatkom mlijeka u prahu. Uzorci mlijeka u svrhu izrade ovog rada nabavljeni su iz maloprodajne trgovačke mreže. Utvrđivanje eventualnog patvorenja mlijeka dodatkom mlijeka u prahu, provedeno je modificiranom spektrofotometrijskom metodom, a ispravnost njegovog označavanja provjerena je standardnim fizikalno-kemijskim metodama u Referentnom laboratoriju za mlijeko i mliječne proizvode, Zavoda za mljekarstvo, Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Na temelju analiziranih 15 uzoraka mlijeka samo 4 uzorka odgovarala su propisanoj zakonskoj regulativi i vrijednostima navedenim na deklaraciji proizvoda. Nadalje, analizom točke ledišta kao kontrolom patvorenja mlijeka s dodatkom vode, utvrđeno je patvorenje u 3 uzorka mlijeka. Patvorenje mlijeka s dodatkom rekonstituiranog mlijeka u prahu, nije utvrđeno niti u jednom analiziranom uzorku. Na osnovu dobivenih rezultata, može se zaključiti da je važno provođenje kontrole ispravnosti označavanja, kao i kontrole patvorenja mlijeka zbog sprječavanja prijevara u poslovanju s hranom i obmane krajnjeg potrošača.

Ključne riječi: mlijeko, mlijeko u prahu, rekonstituirano mlijeko, patvorenje

Summary

Of the master's thesis - student **Lorena Zorić**, entitled

DETERMINING OF ADULTERATION OF STORE BOUGHT MILK BY ADDING POWDERED MILK, USING THE MODIFIED SPECTROPHOTOMETRY

One of the crucial tasks in the field of protection of the society is developing methods for the purpose of preventing occurrence on the product market, which do not correspond with legislation. Hence, there is a constant need for the development of quick and reliable methods in controlling the accuracy of food products. Frequently, in the Dairy industry, powdered milk is reconstructed because of its expired date and added to the pasteurized or sterilized milk and without it being rightfully labelled is put on the market, misleading the consumers. The consumers have the right to know what can be found in their food, while the manufacturers are obliged to inform and not mislead about the ingredients of the product; the characteristics of the food, especially its natural state, its identity and origin, its properties, its quantity, its durability as well as the process of production.

The aim of this paper was to check validation of the labelling of the store-bought milk and to ascertain possible adulterating by adding powdered milk. The samples for this paper were purchased from retailers. Determining of the possible adulterating milk by adding powdered milk was carried out with the modified spectrophotometry, while the accuracy of its labelling was verified by the physical chemistry method in The Reference laboratory for milk and dairy products, Department of Dairy Science, University of Zagreb Faculty of Agriculture. Based on analysed samples of milk we got the following data. Of 15 samples in total, only 4 samples match formal legislation and given values on the product's label. Furthermore, by analysing a freezing point as a way of controlling the adulterating of milk with water, the adulteration has been established in 3 samples. Adulterating milk by adding reconstructed powdered milk has not been stated in any analysed sample. As we can see from obtained results, it is essential to establish control of authenticity of labelling along with control of adulteration of milk to prevent falsehood when dealing with food and deceit of the consumer.

Keywords: milk, powdered milk, reconstituted milk, adulteration

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PREGLED LITERATURE.....	3
2.1. Kemijski sastav mlijeka.....	3
2.1.1. Suha tvar.....	4
2.1.2. Mliječna mast.....	5
2.1.3. Suha tvar bez masti.....	5
2.1.4. Bjelančevine	6
2.1.5. Laktoza.....	7
2.1.6. Voda.....	7
2.2. Fizikalna svojstva mlijeka.....	8
2.2.1. Gustoća.....	8
2.2.2. Točka ledišta	8
2.2.3. Kiselost	8
2.3. Mlijeko u prahu	9
2.4. Zakonska regulativa.....	10
2.5. Patvorenje.....	11
3. MATERIJALI I METODE RADA.....	15
3.1. Metode rada.....	15
4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA.....	29
5. ZAKLJUČAK.....	26
6. LITERATURA	27

1. UVOD

Mlijeko je tekućina nutritivno složenog sastava (mliječna mast, bjelančevine, laktoza, minerali i voda) i neizostavna je skupina namirnica za planiranje pravilne prehrane. Zbog dobre probavljivosti lako se apsorbira u organizmu što mu daje prednost u izboru namirnica kod djece, trudnica te starijih osoba. Potražnja za mlijekom i mliječnim proizvodima sve se više povećava. Patvorenje mlijeka i mliječnih proizvoda za cilj ima postizanje veće financijske dobiti te predstavlja jedan od rastućih problema u mljekarskoj industriji (Neumann i sur., 2002., Handford i sur., 2016.). Mlijeko se nalazi među sedam najčešće patvorenih prehrambenih namirnica (Moore i sur., 2012., Azad i Ahmed, 2016.). Najčešće se patvori dodatkom vode, sirutke, natrijevog hidroksida, ureje i melamina (Karthek i sur., 2011.). Za patvorenje hrane općenito, koriste se supstancije čiju je prisutnost teško dokazati rutinskim analizama (Santos i sur., 2013.).

Pod pojmom patvorenja, podrazumijeva se namjerna zamjena, dodavanje, razrjeđivanje, neovlašteno ili pogrešno označavanje hrane, sastojaka hrane ili pakiranje hrane, navođenje lažnih ili obmanjujućih izjava o proizvodu, a u cilju ostvarivanja ekonomske dobiti (Borkova i Snašelova, 2005., Damjanović i sur., 2006., Zelenakova i sur., 2010., Zachari i sur., 2011.). Zbog povećanog rizika od patvorenja hrane, istraživanja u području otkrivanja i utvrđivanja patvorenja poprimaju sve veći značaj jer su povezana uz sigurnost hrane i zaštitu potrošača (Spink i Moyer, 2011.).

Na tržištu u RH povremeno se pojavljuju slučajevi patvorenja mlijeka razvodnjavanjem, odnosno dodavanjem vode, rjeđe dodavanjem obranog mlijeka ili obiranjem. Patvoreno mlijeko i mliječni proizvodi neprikladni su u manjoj ili većoj mjeri za zdravlje ljudi. Zato je ispitivanje kvalitete i zdravstvene ispravnosti hrane u ovom slučaju mlijeka i mliječnih proizvoda od velikog značaja. Poznati su i slučajevi patvorenja mlijeka dodatkom rekonstituiranog mlijeka u prahu. Najčešće, zbog isteka roka trajanja, mlijeko u prahu se rekonstituirano i prodaje kao pasterizirano ili sterilizirano mlijeko bez pravilnog označavanja, čime je krajnji potrošač doveden u zabludu. Patvorenje mlijeka dodatkom mlijeka u prahu ili prodaja rekonstituiranog mlijeka u prahu kao sirovog, pasteriziranog ili steriliziranog mlijeka stvara nepoštenu tržišnu konkurenciju. Zbog kompleksnog sastava mlijeka utvrđivanje njegovog patvorenja predstavlja veliki izazov za analitičare koji se bave metodama utvrđivanja patvorenja mlijeka i mliječnih proizvoda. Sustavna kontrola kvalitete mlijeka i mliječnih proizvoda doprinosi smanjenju slučajeva patvorenja, odnosno smanjenju neodgovarajućih proizvoda na tržištu.

Cilj istraživanja ovog rada je utvrditi ispravnost označavanja konzumnog mlijeka te eventualno patvorenje konzumnog mlijeka dodatkom mlijeka u prahu. U svrhu izrade diplomskog rada prikupljeno je 15 uzoraka konzumnog mlijeka iz maloprodajne trgovačke mreže. Analize fizikalno – kemijskog sastava mlijeka za određivanje udjela suhe tvari, mliječne masti, bjelančevina, laktoze i suhe tvari bez masti kao i utvrđivanje patvorenja mlijeka razvodnjavanjem te patvorenja dodatkom mlijeka u prahu provedene su u Referentnom laboratoriju za mlijeko i mliječne proizvode, Zavoda za mljekarstvo, Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Kemijski sastav mlijeka

Mlijeko je tekućina složenog sastava u kojoj se nalazi više od 100.000 različitih biomolekula. Zauzima posebno mjesto među namirnicama biljnog i životinjskog podrijetla. Mlijeko sadrži sve esencijalne tvari za rast i razvoj organizma, te je nezamjenjiva hrana za ljude već od prvih dana života (Havranek, 1995., Samaržija, 2015.). Kemijski sastav mlijeka odnosi se na njegove komercijalno najvažnije sastojke: mliječnu mast, bjelančevine, laktozu i pepeo. Mlijeko se definira kao normalni sekret mliječne žlijezde, vrlo složenog i promjenjivog sastava, bijele do žućkaste boje, specifičnog mirisa i okusa koje izlučuje ženka sisavaca (Tratnik, 1998., Tratnik i Božanić, 2012.). Stvara se iz specifičnih sastojaka koji prelaze iz krvi u mliječnu žlijezdu, gdje se odvijaju složeni biokemijski procesi sekrecije. U složenim procesima biosinteze nastaju mliječna mast, mliječni šećer (laktoza) i bjelančevine mlijeka (kazein, α -laktalbumin, β -laktoglobulin, imunoglobulini, proteaze i peptoni) (Antunac i Havranek, 2013.).

Poznato je da mlijeko krava, ovaca i koza sadrži iste sastojke (tablica 2.1.), ali s različitim udjelima suhe tvari, mliječne masti, bjelančevina i laktoze. Zbog navedenih razlika vrste mlijeka razlikuju se prema hranjivoj i energetske vrijednosti te prema fizikalno – kemijskim svojstvima.

Tablica 2.1. Kemijski sastav kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Mlijeko	Suha tvar (%)	Mliječna mast (%)	Bjelančevine (%)	Laktoza (%)	Pepeo (%)
Kravlje	12,01	3,34	3,29	4,66	0,72
Kozje	12,97	4,14	3,56	4,45	0,82
Ovčje	19,30	7,00	5,98	5,36	0,96

Izvor: Fox i McSweeney (1998.)

Kvaliteta sirovog mlijeka određena je s kemijskom, fizikalnom i higijenskom kvalitetom. Genetičke predispozicije jedinke, pasmina, vrsta životinje, hranidba i menadžment temelj su fizikalne i kemijske kvalitete mlijeka. Higijenska kvaliteta sirovog mlijeka osnovni je pokazatelj higijenskih postupaka tijekom proizvodnje i prerade mlijeka. Higijenska kvaliteta sirovog mlijeka pozitivno ili negativno utječe na njegovu kemijsku i fizikalnu kvalitetu, te određuje njegova tehnološka svojstva (Samaržija, 2015.). Prosječni kemijski sastav mlijeka prikazan je u tablici 2.2. Od svih osnovnih sastojaka mlijeka najviše je promjenjiv udjel

mliječne masti, dok je udjel mliječnog šećera laktoze najmanje promjenjiv (Tratnik i Božanić, 2012.).

Tablica 2.2. Prosječni kemijski sastav mlijeka

Sastojak	Prosječna vrijednost (%)	Raspon (%)
Voda	87,5	86-89
Suha tvar	13,0	11-14
Mliječna mast	3,9	3,2-5,5
Bjelančevine	3,4	2,6-4,2
Laktoza	4,8	4,6-4,9
Mineralne tvari	0,8	0,6-0,8

Izvor: Božanić i Tratnik (2012.)

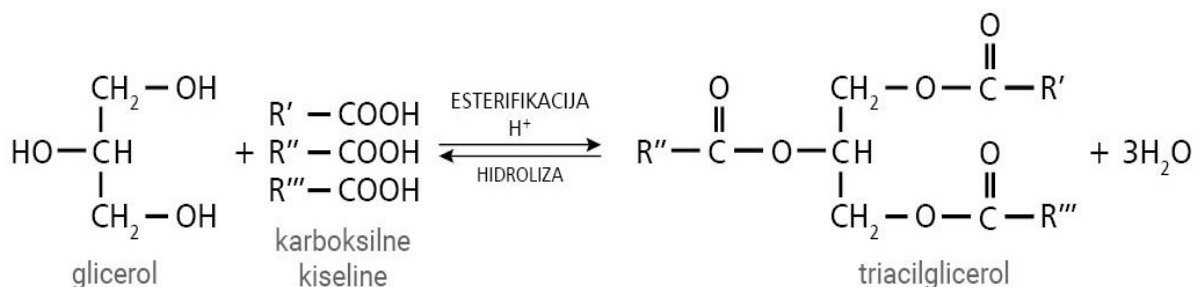
Proizvodnja mlijeka u svijetu ima proizvodno gospodarski značaj jer je sastavni dio prehrane stanovništva. U prehrani se koristi mlijeko krava, bivola, ovaca, koza, deva i kobilica, a dominantno je kravljje mlijeko. U svijetu je u 2017. godini proizvedeno ukupno 849.334.000. tona svih vrsta mlijeka od čega je najviše kravljeg. Na drugom mjestu je bivolje mlijeko s proizvodnjom od 119.622.000. tona mlijeka zatim kozje sa 18.879.000. tona dok je na začelju ovčje s proizvodnjom od 10.753.000. tona mlijeka (Bulletin, 2018.). U Hrvatskoj se na godinu proizvede oko 480 milijuna kilograma kravljeg mlijeka, odnosno prosječna proizvodnja mlijeka po kravi iznosi oko 2000 kilograma (DZZS, 2018.).

2.1.1. Suha tvar

Suha tvar jedan je od osnovnih pokazatelja kvalitete mlijeka i mliječnih proizvoda. Uklanjanjem vode iz mlijeka postupkom isparavanja pri konstantnoj temperaturi od 102°C do konstantne mase zaostaje suha tvar. Mlijeko u prosjeku sadrži oko 12,5% suhe tvari koja se sastoji od: mliječne masti, bjelančevina, laktoze i pepela. Mlijeko s većim sadržajem suhe tvari ima i veću prehrambenu vrijednost. Također, o udjelu suhe tvari ovise i konzistencija i kvaliteta mliječnih proizvoda. Suhu tvar u mlijeku moguće je odrediti gravimetrijskom metodom (referentna metoda), mikrovalnim zagrijavanjem, infracrvenom spektrometrijom i izračunavanjem (Antunac i Havranek, 2013.).

2.1.2. Mliječna mast

Mliječna mast je najskuplji sastojak mlijeka, jer se prema udjelu mliječne masti definira njegova cijena. Mliječna mast u odnosu na druge masti ima najveću biološku vrijednost. Također je zbog svoje hranjive vrijednosti, fizikalnih i senzorskih svojstava važna komponenta mlijeka za sve mliječne proizvode. Zaslužna je za bogat okus, glatkoću strukture i reološka svojstva mliječnih proizvoda. Bogat je izvor energije, vitamina topljivih u mastima (A, D, E i K) i esencijalnih masnih kiselina. Prosječni udjel mliječne masti ovisi o pasmini i vrsti. Primjerice, u kravljem mlijeku udjel mliječne masti varira u rasponu od 3,4 do 5,1%, u ovčjem je oko 7,9%, a u kozjem mlijeku oko 3,8%. U mlijeku se mliječna mast nalazi u obliku masnih globula promjera 0,1 do 22 μm . Globule mliječne masti su složene građe. Obavijene su membranom, koja stabilizira mliječnu mast u okolnoj sredini mlijeka (Havranek, 1995., Tratnik i Božanić, 2012., Antunac i Havranek, 2013., Samaržija, 2015.). Mliječna mast je mješavina estera masnih kiselina (triacilglicerola, diacilglicerola i monoacilglicerola). Triacilgliceroli predstavljaju 97-98% ukupnih glicerida u mlijeku većine životinjskih vrsta (slika 2.1.).



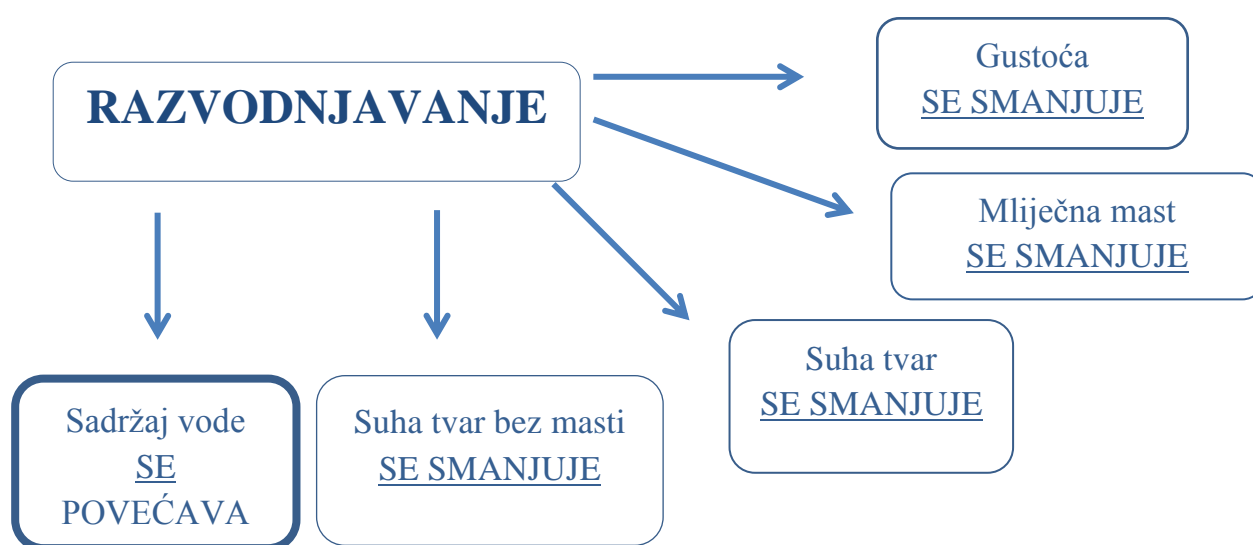
Slika 2.1. Proces nastanka triacilglicerola (Izvor: Murray, 2011.)

Hidrolizom i oksidacijom masnih kiselina nastaju slobodne masne kiseline koje uzrokuju pojavu hidrolitičke, odnosno oksidativne užeglosti što se nepovoljno odražava na kvalitetu mlijeka i mliječnih proizvoda (Antunac i Havranek, 2013.).

2.1.3. Suha tvar bez masti

Količina suhe tvari bez masti (Sbm) se u procjeni kvalitete mlijeka smatra jednim od najvažnijih pokazatelja. Suha tvar bez masti se sastoji od bjelančevina, laktoze i pepela. Na temelju udjela Sbm može se procijeniti patvorenje mlijeka dodatkom vode (Miljković, 1990., Antunac i Havranek, 2013.). Prema *Pravilniku o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka* (NN

27/17) svježe, nepatvoreno mlijeko mora sadržavati minimalno 8,5% suhe tvari bez masti. Na udio Sbm u mlijeku utječu vrsta, pasmina, graviditet, stadij laktacije, hranidba, poremećaji sekrecije, sadržaj bjelančevina, laktoze, mineralnih tvari, sezoni i zdravlju grla (Petrović, 1983., Milohnoja i sur., 1989., Antunac i Havranek, 2013.). Udjel Sbm utječe na konzistenciju i kvalitetu proizvoda, posebice fermentiranih mliječnih proizvoda, te na randman u proizvodnji sira. Utjecaj razvodnjavanja na promjene pojedinih osnovnih sastojaka mlijeka prikazan je na slici 2.2.



Slika 2.2. Utjecaj razvodnjavanja na glavne sastojke mlijeka (Izvor: Antunac i Havranek, 2013.)

2.1.4. Bjelančevine mlijeka

Udjel bjelančevina također je jedan od važnih čimbenika koji doprinose boljem iskorištavanju (randmanu) mlijeka, naročito u proizvodnji sira i mlijeka u prahu. Mlijeko sadrži oko 3,3% bjelančevina (Samaržija, 2015.). Bjelančevine mlijeka dijele se na kazein i bjelančevine sirutke. Kazein se acidifikacijom mlijeka (pH 4,6 pri 20°C) precipitira iz otopine. Bjelančevine koje ostaju topljive u tim uvjetima reakcije su bjelančevine sirutke ili bjelančevine seruma. Zbog različitog kemijskog sastava i vrlo različite strukture, bjelančevine mlijeka se razlikuju po svojstvima, stabilnosti i po načinu koagulacije. Obzirom na dominantnost bjelančevina u mlijeku, razlikuju se albuminska, odnosno kazeinska mlijeka. Humano, kobilje i magareće mlijeko čine skupinu albuminskih mlijeka, dok se u kazeinska

mlijeka ubrajaju kravlje, kozje i ovčje mlijeko (Vojnović, 1964., Tratnik i Božanić, 2012., Antunac i Havranek, 2013., Samaržija, 2015.). Glavna bjelančevina mlijeka kazein čini 76-83% ukupnih bjelančevina mlijeka. U sirovom mlijeku, kazein se nalazi u obliku malih koloidnih čestica koje sadrže vodu, a nazivaju se micelle kazeina (Antunac i Havranek, 2013.). Micelle kazeina se sastoje od četiri bjelančevine, odnosno kazeinskih frakcija: α_{s1} -kazeina, α_{s2} -kazeina, β -kazeina i κ -kazeina (Samaržija, 2015.).

Bjelančevine sirutke čine 18-20% ukupnih bjelančevina mlijeka. Karakterizira ih velika nutritivna vrijednost, raznolika fizikalno-kemijska i funkcionalna svojstva što ih čini primjenjivim u prehrambenoj industriji za veliki broj različitih prehrambenih proizvoda. Koriste se kao sredstva za želiranje, vezivanje vode, emulgiranje i stvaranje pjene. Primjenom novih procesnih tehnika, poput membranskih tehnika frakcioniranja, moguće je proizvesti različite dodatke hrani na bazi bjelančevina sirutke, poput koncentrata i izolata bjelančevina sirutke (Herceg i Režek, 2006.). Bjelančevine sirutke najvećim djelom čine β -laktoglobulin, α -laktalbumin, imunoglobulini i proteaza-peptoni. U odnosu na kazein, bjelančevine sirutke su izrazito hidrofilni i termolabilni. Proces denaturacije bjelančevina sirutke započinje na temperaturi višoj od 60°C, dok optimalna količina bjelančevina sirutke u postupku dobivanja albuminskog sira koagulira na temperaturi od 90-95°C/10 – 20 minuta (Tratnik i Božanić, 2012.).

2.1.5. Laktoza

Laktoza je mliječni šećer, disaharid sastavljen od molekula α -D-glukoze i β -D-galaktoze. Prosječni udjel laktoze u svježem kravljem mlijeku iznosi oko 4,7%. U odnosu na druge vrste šećera, laktoza je slabo topljiva u vodi i povećava energetska vrijednost mlijeka te je lako probavljiva. Laktoza se ne može probaviti bez enzima laktaze, koji se prirodno nalazi u tankom crijevu. Ljudi s nedovoljnom količinom enzima laktaze razvijaju intoleranciju na laktozu iz mlijeka i mliječnih proizvoda. Najveće promjene udjela laktoze u mlijeku događaju se pod utjecajem bakterija mliječne kiseline ili koliformnih bakterija (Tratnik i Božanić, 2012., Antunac i Havranek, 2013.).

2.1.6. Voda

Udjel vode u kravljem mlijeku varira u rasponu od 85,4 do 87,7%. Također, voda se u mlijeku nalazi i u vezanom obliku kao sastavni dio bjelančevina, laktoze i soli s udjelom manjim od 2% (Samaržija, 2015.).

2.2. Fizikalna svojstva mlijeka

Fizikalna svojstva mlijeka su: gustoća, titracijska i ionometrijska kiselost, točka leđišta (zamrzavanja) i vrelišta, indeks refrakcije, viskoznost, redoks potencijal, električna provodljivost, osmotski tlak i površinski napon (Antunac i Havranek, 2013.).

2.2.1. Gustoća mlijeka

Gustoća mlijeka je broj koji pokazuje za koliko je mlijeko zagrijano na 20°C teže ili lakše od iste zapremine vode zagrijane na +4°C. Povećanjem udjela bjelančevina, laktoze i mineralnih tvari, gustoća mlijeka se povećava, a smanjuje povećanjem udjela mliječne masti. Određivanje gustoće mlijeka značajno je u procjeni patvorenja mlijeka (razvodnjavanja ili obiranja) i u procjeni kvalitete mlijeka i sadržaja suhe tvari (Antunac i Havranek, 2013.). Prema *Pravilniku o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka* (NN 27/17), gustoća sirovog mlijeka ne smije biti niža od 1,028 g/cm³ pri 20°C.

2.2.2. Točka leđišta

Kao fizikalno svojstvo mlijeka, točka leđišta ovisi o broju otopljenih molekula, odnosno iona u mlijeku te predstavlja prilično ujednačenu vrijednost (Golc Teger i sur., 2005.). Praktična primjena određivanja točke leđišta mlijeka je utvrđivanje količine dodane vode, odnosno patvorenja mlijeka i jedan je od važnih parametara za utvrđivanje kvalitete mlijeka. Točka leđišta mlijeka ovisi i o godišnjem dobu, stadiju laktacije, pasmini, vremenu mužnje, hranidbi životinja (Golc i Penca, 1987., Golc Teger i sur., 2005., Janštová i sur., 2007.). Prema *Pravilniku o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka* (NN 27/17), točka leđišta sirovog mlijeka ne smije biti viša od –0,517°C.

2.2.3. Kiselost mlijeka

Svježe pomuzeno mlijeko pokazuje određeni stupanj kiselosti koja je posljedica prisutnosti kazeina, kiselih fosfata, citrata i plinova u mlijeku. Navedena kiselost se još naziva prirodna kiselost i ima pH-vrijednost između 6,6 i 6,8. Ovisno o količini suhe tvari bez masti, prirodna kiselost mlijeka izmjerena metodom titracije prema Soxhlet-Henkeli kreće se između 6,5 i 10°SH. Naknadna ili stečena kiselost mlijeka posljedica je djelovanja mikroorganizama koji razgrađuju laktozu u mliječnu kiselinu (Samaržija, 2015.). Prema *Pravilniku o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka* (NN 27/17) kiselinski stupanj sirovog kravljeg mlijeka mora biti od

6,0 do 6,8°SH, a pH-vrijednost od 6,5 do 6,7 te mlijeko mora imati negativnu reakciju na alkoholnu probu sa 72% etilnim alkoholom.

2.3. Mlijeko u prahu

Dehidrirani mliječni proizvodi su proizvodi dobiveni djelomičnim izdvajanjem vode iz mlijeka (udjel vode <4%). Prednost dehidriranih mliječnih proizvoda ogleda se u jednostavnijem i ekonomičnijem transportu, manjem volumenu, te potrebnom manjem prostoru za skladištenje. Posebna prednost dehidriranih mliječnih proizvoda je usporeni razvoj mikroorganizama čime su promjene kvalitete proizvoda slabije izražene a osiguran je i duži rok trajanja. Kao nedostatak proizvodnje dehidriranih proizvoda ističe se visoka cijena proizvodnje i ambalaža proizvoda (Sarić, 2007., Antunac i Mikulec, 2018.).

Mlijeko u prahu je proizvod dobiven isparavanjem vode iz mlijeka, djelomično ili potpuno obranog mlijeka, vrhnja ili smjese ovih proizvoda, u kojemu maseni udio vode iznosi najviše 5% u gotovom proizvodu (*Pravilnik* NN 80/07 i 34/11.). Postupak izdvajanja vode iz mlijeka provodi se postupkom raspršivanja u struji vrućeg zraka u silo tornjevima ili postupkom sušenja na valjcima u tankom sloju. Obzirom na način dobivanja bilo raspršivanjem ili sušenjem na valjcima, mlijeko u prahu ne smije sadržavati manje od 25% mliječne masti i više od 4% odnosno 6% vode. Ukoliko se na tržište stavlja djelomično obrano mlijeko u prahu, ono mora sadržavati najmanje 12,5% mliječna masti (Sarić, 2007.). Mlijeko u prahu je karakteristične svijetlo-žute boje koja varira ovisno o sadržaju pigmenta mliječne masti, svojstvenog je mirisa i okusa, te ima konzistenciju sitnog praha ili granula (Antunac i Mikulec, 2018.). Mlijeko načinjeno od rekonstituiranog mlijeka u prahu ne smije imati kiselost veću od 8,5°SH (Sarić, 2007.). Okus rekonstituiranog obranog mlijeka u prahu mora biti čist, slatkast, ugodan i sličan okusu svježeg obranog mlijeka. Obrano mlijeko u prahu ima maksimalan rok trajanja do 3 godine, a punomasno mlijeko u prahu do 9 mjeseci u optimalnim uvjetima pohrane. Rok trajanja mlijeka u prahu se skraćuje s većim udjelom mliječne masti. Razlog tome je hidrolitička odnosno oksidativna užeglost mliječne masti (Antunac i Mikulec, 2018.).

Danas se najčešće proizvodi punomasno i obrano mlijeko u prahu, sirutka u prahu, mlaćenica u prahu, zaslađeno čokoladno mlijeko u prahu, sirevi u prahu (engl. cheddar, blue, cottage i dr.), kazeinati (natrij i kalcij) i koncentrat bjelanjčevina sirutke (Sarić, 2007., Antunac i Mikulec, 2018.).

Mlijeko u prahu je visoko vrijedan proizvod koji ima višestruku primjenu u prehrambenoj industriji u proizvodnji hrane s dodanom vrijednošću. Koristi se direktno u prehrani ljudi kao rekonstituirano mlijeko. U mljekarskoj industriji se koristi kao dodatak u proizvodnji fermentiranih mlijeka, sladoleda i topljenih sireva. Posebnu primjenu ima u proizvodnji dječje hrane i dojenačkih formula. U konditorskoj industriji koristi se u proizvodnji čokolade i keksa, te ima veliku primjenu u pekarstvu i slastičarstvu. Način tehnološkog postupka proizvodnje, stupanj koncentracije prije sušenja, veličina, oblik i poroznost čestica, raspršivost, sipkost, higroskopnost i topljivost u vodi, osjetljivost na toplinu te senzorska kvaliteta mlijeka u prahu određena su specifičnim zahtjevima kvalitete prehrambene industrije ovisno o vrsti i tipu proizvoda za čiju je proizvodnju ono namijenjeno (Sharma i sur., 2012., Patel i Patel, 2015., Antunac i Mikulec, 2018.).

2.4. Zakonska regulativa

Označavanje proizvoda

Mlijeko i mliječni proizvodi označavaju se sukladno zahtjevima propisanim u zakonskim aktima (a) Uredba EU (1169/11) o informiranju potrošača o hrani, (b) Zakon o hrani (NN 81/13, 14/14, 30/15) i (c) Zakon o informiranju potrošača o hrani (NN 56/13, 14/14, 56/16). Dio zahtjeva za označavanje propisan je i: (1) Uredbom EU (1308/13); (2) Uredbom EU (853/2004); (3) *Pravilnikom o označavanju, reklamiranju i prezentiranju hrane* (NN 63/11, 79/11 i 90/13), (4) *Pravilnikom o navođenju hranjivih vrijednosti hrane* (NN 29/09), (5) *Pravilnikom o oznakama ili znakovima koji određuju seriju ili lot kojem hrana pripada* (NN 26/13) i (6) *Pravilnikom o oznakama zdravstvene ispravnosti i identifikacijskim oznakama hrane životinjskog podrijetla* (NN 69/15).

Na oznaci/deklaraciji zapakiranih mlijeka i mliječnih proizvoda sukladno članku 9. Uredbe EU (1169/11) potrebno je navesti sljedeće podatke:

1. Naziv hrane – navodi se uz nazive
2. Neto količina hrane (g, kg, mL, cL, L)
3. Popis sastojaka (ispred popisa sastojaka mora stajati riječ „sastojci”)
4. Alergeni - obvezno ih je označiti u popisu sastojaka i dodatno naglasiti uporabom vrste pisma koje se jasno razlikuje od vrste pisma ostalih sastojaka (bold, označeno drugom bojom,...)
5. Količina određenih sastojaka ili kategorija sastojaka

6. Datum minimalne trajnosti ili „upotrijebiti do” datum
7. Posebni uvjeti čuvanja i/ili upute za upotrebu ako bez njih hrana ne bi bila pravilno upotrijebljena
8. Ime ili naziv i adresa subjekta u poslovanju s hranom pod čijim se imenom hrana stavlja na tržište
9. Mjesto ili zemlja podrijetla
10. Hranjive vrijednosti hrane

„Pravilnik o ugušćenom (kondenziranom) mlijeku i mlijeku u prahu“ (NN 80/07 i 34/11) propisuje zahtjeve kakvoće kojima u proizvodnji i stavljanju na tržište moraju udovoljavati proizvođači. Pri označavanju dehidriranog mlijeka na deklaraciji mora biti jasno naveden preporučeni način razrjeđivanja ili rekonstitucije, uključujući podatke o udjelu masti u razrijeđenom ili rekonstituiranom proizvodu. Sukladno tome, na deklaraciji konzumnog mlijeka mora stajati postotak dodanog mlijeka u prahu, ukoliko je dodano, kako potrošači ne bi bili u zabludi.

Pravilnik o mlijeku i mliječnim proizvodima (NN 64/17), definira proizvode od mlijeka u prahu i ugušćenog mlijeka, pa se pod *rekonstituiranim mlijekom* smatra proizvod proizveden od mlijeka u prahu ili ugušćenog (kondenziranog) mlijeka u postupku miješanja s vodom, u količini koja je potrebna da se ponovo uspostavi postotak vode u odnosu na suhu tvar koji odgovara prirodnom sadržaju mlijeka, a pod *miješanim mlijekom* tekući mliječni proizvod dobiven u postupku miješanja konzumnog mlijeka i rekonstituiranog mlijeka.

2.5. Patvorenje mlijeka

Jedan od najozbiljnijih problema mliječne industrije je patvorenje mlijeka koje osim što predstavlja rizik za ljudsko zdravlje dovodi i do financijskih gubitaka kada je dokazano. Mlijeko se nalazi među sedam najčešće patvorenih namirnica (Moore i sur., 2012, Azad i Ahmed, 2016.). Patvorenje stvara nepoštenu tržišnu konkurenciju i dovodi potrošače u zabludu. Općenito, patvorenje hrane je čin namjernog smanjivanja kvalitete hrane (proizvoda) zamjenom kvalitetnih sastojaka sa sastojcima lošije kvalitete ili oduzimanjem dragocjenih sastojaka.

Hrana koja se stavlja na tržište Republike Hrvatske mora biti označena, reklamirana i prezentirana sukladno zakonskoj regulativi. Način označavanja hrane ne smije obmanjivati

potrošače vezano na karakteristiku hrane, njezinu prirodu, identitet, svojstva, sastav, količinu, trajnost, podrijetlo kao i postupak proizvodnje. Patvorenje u mliječnoj industriji povezano je s (a) dodatkom supstancija ne mliječnog podrijetla kojima se postiže veća financijska dobit te (b) dodatkom supstancija kojima se može „maskirati“ higijenska kvaliteta mlijeka. Najstariji i najjednostavniji oblik patvorenja mlijeka je dodavanje vode. Mlijeko se patvori i dodatkom sirutke, natrijevog hidroksida, ureje, melamina i drugih supstancija (Karthek i sur., 2011.). Za patvorenje hrane općenito, koriste se supstancije čiju je prisutnost teško dokazati rutinskim analizama (Santos i sur., 2013.). U tablicama 2.3. i 2.4. prikazani su dodaci odnosno supstancije kojima se najčešće patvori mlijeko te njihov učinak na zdravlje ljudi.

Tablica 2.3. Patvorenje mlijeka u svrhu povećanja viskoznosti i održavanja sastojaka mlijeka i utjecaj na zdravlje ljudi

Dodatak u mlijeko	Rizik za zdravlje
Voda	Pothranjenost
Obrano mlijeko u prahu	Smanjen udio masti i vitamina topljivih u mastima
Rekonstituirano mlijeko	Smanjen udio masti i vitamina topljivih u mastima
Sirutka u prahu	Smanjen udio masti i vitamina topljivih u mastima
Šećeri	Dijabetes – povećanje šećera u krvi
Urea	Proljev, oštećenje gastrointestinalnog sustava
Melamin	Toksični šok, hipertenzija, zatajenje bubrega, čak i smrt
Sol	Hipertenzija

Izvor: Handford (2016.)

Tablica 2.4. Patvorenje mlijeka u svrhu povećanja trajnosti proizvoda i utjecaj na zdravlje ljudi

Dodatak u mlijeko	Rizik za zdravlje
Kontaminirani led / formalin	Povraćanje, proljev, temperatura, dermatitis, bol u trbuhu, oštećenje jetre i bubrega, oštećenje oka
Vodikov peroksid	Mučnina, povraćanje, gastritis, letargija
Salicilna kiselina	Krvarenje, proljev, smrtni slučaj

Karbonat/bikarbonat	Gastrointestinalni problemi, neravnoteža hormona odgovorna za rast i reprodukciju
Detergenti	Gastrointestinalni problemi (povraćanje i bolovi u trbuhu) hipotenzija, iritacija dišnog sustava, rak

Izvor: Handford (2016.)

Patvorenje mlijeka dodavanjem vode jedan je od najčešćih načina patvorenja mlijeka u cilju ostvarenja veće financijske dobiti. Patvorenje mlijeka dodavanjem vode utječe na točku leđišta mlijeka, koja je jedan od parametara procjene kvalitete mlijeka. Ovisno o čimbenicima koji utječu na točku leđišta kao što su pasmina, sezona, vrijeme mužnje, hranidba, vrijednost varira između $-0,520^{\circ}\text{C}$ do $-0,550^{\circ}\text{C}$ (Samaržija i sur., 1993.). Dodatkom vode u mlijeko povisuje se točka leđišta mlijeka prema 0°C , proporcionalno količini dodane vode mijenja se koncentracija osnovnih sastojaka i osmozitet mlijeka.

Osim patvorenja mlijeka dodatkom vode, poznati su slučajevi patvorenja mlijeka dodatkom mlijeka u prahu. Često se u mljekarskoj industriji zbog isteka roka trajanja, mlijeko u prahu rekonstituirano i dodaje u pasterizirano ili sterilizirano mlijeko, te se bez oznake na deklaraciji proizvoda stavlja na tržište, dovodeći potrošače u zabludu.

Proizvodnja mlijeka u prahu uključuje različite tehnološke procese i uvjete postupaka obrade mlijeka (visoka temperatura, tlak, pH-vrijednost, ionska jakost), koji utječu na stupanj denaturacije i međusobne interakcije bjelančevina mlijeka. Složene fizikalno-kemijske i strukturne promjene bjelančevina nastale uslijed tehnološkog procesa proizvodnje mlijeka u prahu te ponovnog podvrgavanja mlijeka u prahu visokim temperaturama tijekom proizvodnje pasteriziranog i/ili steriliziranog mlijeka ukoliko je ono dodano u svrhu patvorenja, značajno otežava dokazivanje patvorenja mlijeka (Sharma i sur., 2012., Patel i Patel, 2015., Poonia i sur., 2017.).

Do danas još uvijek ne postoji standardna metoda za dokazivanja ove vrste patvorenja mlijeka. U nastojanjima razvoja prikladne analitičke metode za utvrđivanje patvorenja mlijeka dodatkom mlijeka u prahu, ispitane su razne fizikalno-kemijske tehnike: kolorimetrijsko određivanje (Murthi, 1985.), mjerenje ultra-ljubičastog i vidljivog spektra (700 do 240 nm) (Madkour i Moussa, 1989.), molekularno–iološko određivanje aktivnosti RNAaze u mlijeku (Ju i sur., 1991.), NIR-spektroskopija (Pedretti i sur., 1993.), spektrometrijsko određivanje slobodnih tiola (Muangthai i Surapat, 2003.), određivanje topljivog triptofana u sirovom i rekonstituiranom mlijeku (Guan i sur., 2005.) kao i određivanje omjera stabilnih izotopa δD i

18O (Lin i sur., 2006.). Također, provedena su brojna istraživanja na temperaturnim pokazateljima procjene toplinskog tretmana mlijeka (laktuloza, furozin, omjer laktuloze/furozina, hidroksimetilfurfural, β -laktoglobulina, laktoperoksidaze). Korištene su kromatografske, spektroskopske i spektrometrijske tehnike. Utvrđeno je da se omjer laktuloza/furozin može koristiti kao pokazatelj procjene toplinskog tretmana mlijeka, količina nastalog furozina može se koristiti samo za identifikaciju rekonstituiranog mlijeka u sirovom i pasteriziranom mlijeku (Resmini i sur., 1992., Pellegrino i sur., 1995., Van Renterghem i De Block, 1996., Ohta i sur., 2002., Smith, 2003., Lan i sur., 2010., Cho i sur., 2012.). Dokazano je da količina furozina nastaje uslijed toplinske obrade tijekom tehnološkog postupka proizvodnje pasteriziranog i steriliziranog mlijeka, kao i tijekom postupka sušenja raspršivanjem u proizvodnji mlijeka u prahu i njihove pohrane. Radi toga, furozin ne može biti pouzdani pokazatelj patvorenja mlijeka dodatkom mlijeka u prahu (Resmini i sur., 2003, Abasiyanik i Kececi, 2016.).

U Referentnom laboratoriju za mlijeko i mliječne proizvode, Zavoda za mljekarstvo, Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u svrhu utvrđivanja patvorenja mlijeka dodatkom mlijeka u prahu, modificirana je spektrofotometrijska metoda za utvrđivanje mlijeka u prahu u sirovom, pasteriziranom i steriliziranom mlijeku. Metoda se temelji na kolorimetrijskoj metodi određivanja prisutnosti mlijeka u prahu u mlijeku (Murthi, 1985., Manual of Methods of analysis of Foods - Milk and Milk Products, 2015.).

3. MATERIJALI I METODE RADA

Iz maloprodajne trgovačke mreže prikupljeno je 15 uzoraka konzumnog mlijeka, obrađenog tehnološkim postupkom pasterizacije (13 uzoraka punomasnog mlijeka i 2 uzorka djelomično obranog mlijeka). Uzorkovanje mlijeka izvršeno je u rujnu 2018. godine. Radi objektivnosti i neutralnosti tijekom analiza uzorcima mlijeka su dodijeljene oznake. Obrano mlijeko u prahu također je prikupljeno iz maloprodajne trgovačke mreže. Kalibracijski uzorci mlijeka poznatog sastava s dodatkom 0% , 5% , 10%, 30%, 50% i 100% rekonstituiranog obranog mlijeka u prahu u pasterizirano mlijeko, priređeni su u Referentnom laboratoriju za mlijeko i mliječne proizvode, Zavoda za mljekarstvo, Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

3.1. Metode rada

3.1.1. Fizikalno-kemijske analize mlijeka

Analize fizikalno-kemijskog sastava uzoraka konzumnog mlijeka provedene su u Referentnom laboratoriju za mlijeko i mliječne proizvode, Zavoda za mljekarstvo, Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, akreditiranom prema normi HRN EN ISO/IEC 17025. U svrhu utvrđivanja ispravnosti označavanja mlijeka, određen je kemijski sastav: udio suhe tvari, mliječne masti, bjelančevina, suhe tvari bez masti i laktoze metodom infracrvene spektrometrije (HRN ISO 9622) na instrumentu (MilcoScan FT 120, Foss Electric, Danska). Uzorcima mlijeka izmjerena je točka leđišta kriskopskom metodom (HRN EN ISO 5764) na instrumentu (Cryostar 1, Funke Gerber, Njemačka), kiselost mlijeka pH metrom (SevenMulti, Mettler Toledo, Švicarska) i gustoća mlijeka laktodenzimetrom (Sabadoš, 1996.).

3.1.2. Modificirana spektrofotometrijska metoda za utvrđivanje patvorenja mlijeka dodatkom mlijeka u prahu

3.1.2.1. Priprema uzoraka

Postupak pripreme uzoraka mlijeka u svrhu utvrđivanja eventualnog patvorenja mlijeka dodatkom mlijeka u prahu započinje odmašćivanjem mlijeka. Volumeni mlijeka od 50 mL centrifugirani su 20 minuta pri 3500×g. Pomoću žlice uklonjena je masnoća (slika 3.1.).



Slika 3.1. Odmašćeni uzorci mlijeka (Izvor: Zorić, 2018.)

U odmašćene uzorke mlijeka dodano je 0,5 mL 4% octene kiseline u svrhu taloženja bjelančevina mlijeka uz lagano miješanje staklenim štapićem (slika 3.2.). Nastala suspenzija centrifugirana je 15 minuta pri $3500\times g$. Nad talog je pažljivo uklonjen, a talog bjelančevina (gruš) je ispran dva puta destiliranom vodom. Na talog je dodano 2 mL 1% fosfomolibdenske kiseline i sve je izmiješano staklenim štapićem. Uzorci su u vodenoj kupelji zagrijavani do vrenja 15 minuta. U uzorcima mlijeka bez dodatka mlijeka u prahu razvija se zelena boja, dok se u uzorcima s dodatkom mlijeka u prahu razvija plavo obojenje (slika 3.3.).

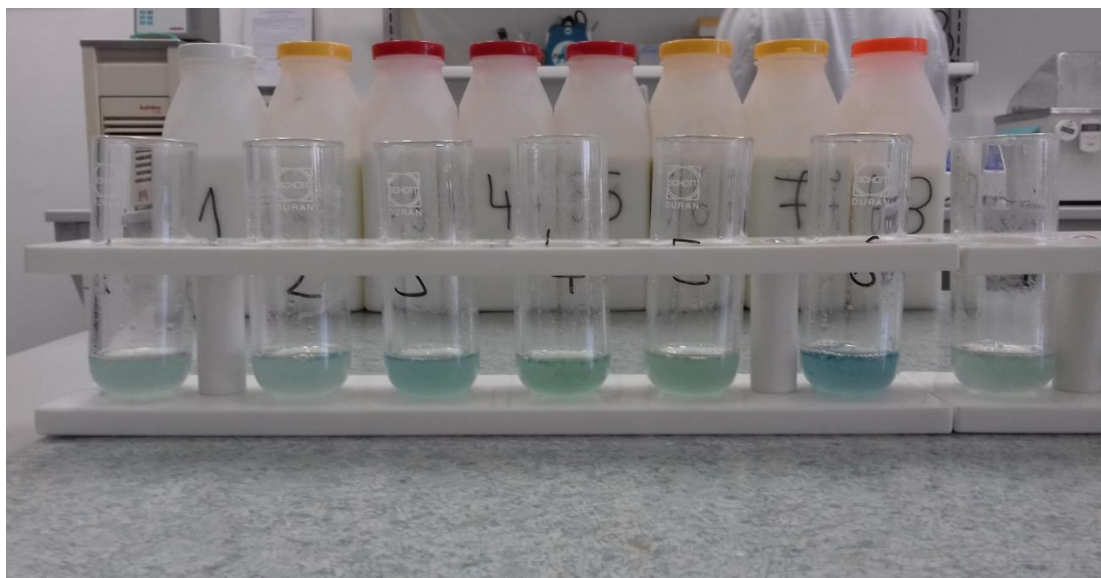


Slika 3.2. Taloženje bjelančevina dodatkom octene kiseline (Izvor: Zorić, 2018.)



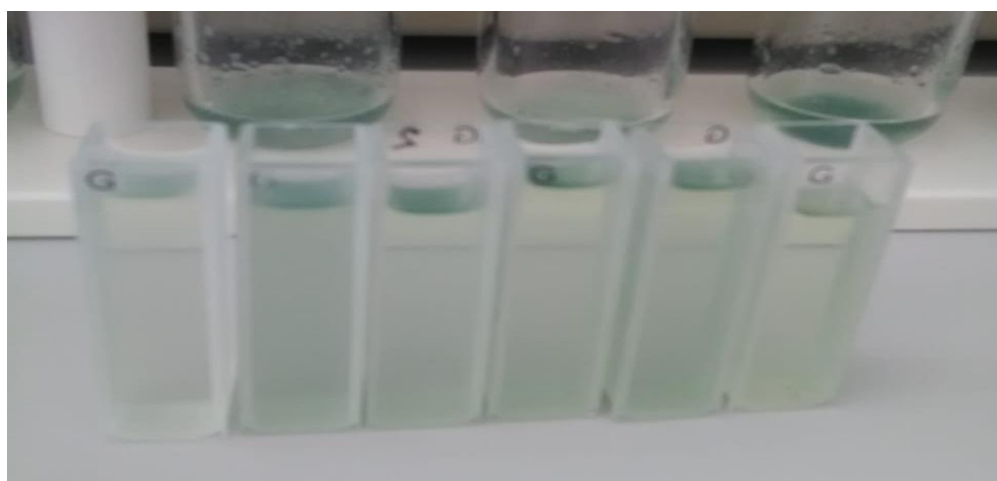
Slika 3.3. Zagrijavanje taloga (Izvor: Zorić, 2018.)

Intenzitet nastale plave boje povećava se razmjerno većem udjelu dodanog mlijeka u prahu (slika 3.4.).



Slika 3.4. Otopljeni gruš dodatkom fosforne kiseline nakon zagrijavanja (Izvor: Zorić, 2018.)

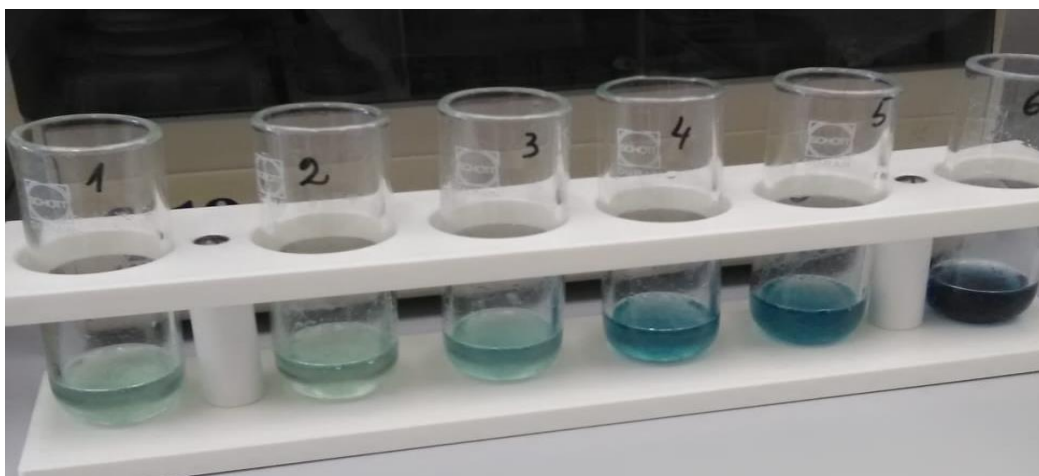
U zagrijane uzorke dodano je 5 mL 85% fosforne kiseline da bi se otopio talog. Suspenzija je stajala oko 1 sat na sobnoj temperaturi do potpunog otapanja taloga odnosno obojanog kompleksa dajući stabilno zeleno do plavo obojenje. Suspenzija je zatim filtrirana kroz filter papir srednjih pora 589 i potom je mjerena apsorbancija na spektrofotometru pri λ od 620 nm (slika 3.5.).



Slika 3.5. Obradeni i priređeni uzorci mlijeka za mjerenje intenziteta plave boje (Izvor: Zorić, 2018.)

3.1.2.2. Kalibracijski uzorci mlijeka

Za pripremu kalibracijskih uzoraka mlijeka bilo je potrebno prirediti rekonstituirano obrano mlijeko u prahu. Rekonstituirano obrano mlijeko u prahu pripremljeno je otapanjem 9 g obranog mlijeka u prahu u 91 g vode. U svrhu određivanja udjela dodanog mlijeka u prahu priređeni su kalibracijski uzorci mlijeka s poznatim udjelima dodanog rekonstituiranog obranog mlijeka u prahu (0%, 5%, 10%, 30%, 50% i 100% dodanog mlijeka u prahu, slika 3.6.). Kalibracijskim uzorcima izmjerene su apsorbancije, odnosno intenzitet nastale zelene do zeleno-plave boje na valnoj duljini od 620 nm. Na osnovu poznatih udjela dodanog mlijeka u prahu i njihovih odgovarajućih apsorbancija izrađen je kalibracijski dijagram. Kalibracijski dijagram služio je za određivanje udjela dodanog mlijeka u prahu u analiziranim uzorcima konzumnog mlijeka iz trgovačke mreže.



Slika 3.6. Kalibracijski uzorci s poznatim udjelima dodanog mlijeka u prahu (0%, 5%, 10%, 30%, 50% i 100% mlijeka u prahu) nakon razvijanja zeleno-plavog obojenja i otapanja taloga (Izvor: Zorić, 2018.)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje osnovnog kemijskog sastava i fizikalnih parametara konzumnog mlijeka

Kemijskom analizom u uzorcima konzumnog mlijeka određen je osnovni kemijski sastav: udio suhe tvari, mliječne masti, suhe tvari bez masti, bjelančevina i laktoze. Dobiveni rezultati provedenih analiza uspoređeni su s podacima navedenim na deklaraciji proizvoda i zahtjevima kojima mora udovoljavati konzumno mlijeko (udio mliječne masti, bjelančevina, gustoća mlijeka i točka leđišta) prema Uredbi EU (1308/13). Punomasno mlijeko je toplinski obrađeno mlijeko i sadrži najmanje 3,5% mliječne masti i najmanje 2,9% bjelančevina, dok je djelomično obrano mlijeko toplinski obrađeno mlijeko s udjelom mliječne masti od 1,5% do 1,8%. U tablici (4.1.) prikazani su rezultati analiza osnovnog kemijskog sastava 15 uzoraka konzumnog mlijeka iz trgovačke mreže.

Tablica 4.1. Osnovni kemijski sastav konzumnog mlijeka iz trgovačke mreže

Oznaka uzorka	Suha tvar (g/100 g)	Mliječna mast (g/100 g)	Suha tvar bez masti (g/100 g)	Bjelančevine (g/100 g)	Laktoza (g/100 g)
1	11,97	3,07	8,91	3,42	4,53
2	12,27	3,16	9,13	3,56	4,60
3	11,92	3,10	8,82	3,43	4,43
4	12,01	3,12	8,91	3,42	4,53
5	12,31	3,86	8,47	3,19	4,32
6	11,71	3,14	8,57	3,25	4,36
7*	10,61	1,52	9,07	3,46	4,65
8	12,17	3,03	9,15	3,56	4,62
9	12,24	3,28	8,97	3,51	4,49
10	11,47	3,08	8,38	3,10	4,32
11	11,94	3,08	8,87	3,40	4,50
12*	10,70	1,53	9,15	3,57	4,61
13	13,41	4,27	9,17	3,73	4,47
14	11,92	3,13	8,81	3,24	4,61
15	11,86	3,32	8,54	3,29	4,29

Uzorci (7*) i (12*) označeni sivom bojom su uzorci mlijeka s 1,5 do 1,8% mliječne masti (djelomično obrano mlijeko)

Od fizikalnih parametara u uzorcima konzumnog mlijeka su određene točka leđišta, pH-vrijednost i gustoća mlijeka (tablica 4.2.).

Tablica 4.2. Rezultati fizikalnih parametara konzumnog mlijeka iz trgovačke mreže

Oznaka uzorka	pH-vrijednost	Točka leđišta (°C)	Gustoća (g/cm ³)
1	6,59	-0,5144	1,031
2	6,71	-0,5170	1,031
3	6,65	-0,5058	1,030
4	6,63	-0,5138	1,030
5	6,66	-0,4967	1,028
6	6,67	-0,5081	1,029
7*	6,74	-0,5137	1,032
8	6,70	-0,5201	1,031
9	6,62	-0,5124	1,031
10	6,69	-0,5136	1,029
11	6,67	-0,5109	1,030
12*	6,67	-0,5162	1,032
13	6,65	-0,5204	1,031
14	6,71	-0,5182	1,030
15	6,64	-0,4976	1,029

Uzorci (7*) i (12*) su uzorci mlijeka s 1,5 do 1,8% mliječne masti (djelomično obrano mlijeko)

Prema *Pravilniku o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka* (NN 27/17), kiselinski stupanj sirovog kravljeg mlijeka mora biti u rasponu od 6,0 do 6,8°SH, a pH-vrijednost od 6,5 do 6,7. Kiselinski stupanj i pH-vrijednost za konzumno mlijeko (pasterizirano odnosno toplinski obrađeno mlijeko) nema propisane zakonske regulative. Rezultati pH-vrijednosti konzumnog mlijeka varirali su unutar propisanih graničnih vrijednosti za sirovo mlijeko.

Parametri kojima mora udovoljavati konzumno mlijeko propisani su *Pravilnikom o mlijeku i mliječnim proizvodima* (NN 64/17) i Uredbom EU (1308/13). Na osnovu rezultata analiza udjela mliječne masti i bjelancevina, gustoće i točke leđišta mlijeka, prikazani u tablici 4.3. provjerena je ispravnost označavanja konzumnog mlijeka iz trgovačke mreže i eventualno patvorenja mlijeka dodatkom vode. Na deklaraciji proizvoda konzumnog mlijeka obavezno je navođenje udjela mliječne masti ukoliko na deklaraciji proizvoda nije naveden izraz „punomasno“, „djelomično obrano mlijeko“ ili „obrano mlijeko“. U RH važeća zakonska

regulativa propisuje da se na deklaraciji konzumnog mlijeka navodi samo udio mliječne masti dok se ostali fizikalno kemijski parametri kvalitete (udio bjelančevina, gustoća, točka leđišta, pH-vrijednost) navode u nutritivnoj tablici.

Tablica 4.3. Ispravnost označavanja konzumnog mlijeka u odnosu na propisane zahtjeve prema *Pravilniku* (NN 64/17) i Uredbi EU (1308/13)

Oznaka uzorka	Rezultat/ Deklaracija	Mliječna mast (g/100 g) $\pm Up^{**}$	Bjelančevine (g/100 g) $\pm Up^{**}$	Gustoća (g/cm ³) pri 20°C $\pm Up^{**}$	Točka leđišta (°C) $\pm Up^{**}$
1	Rezultat analize	3,07 ± 0,017	3,42 ± 0,021	1,031 ± 0,001	-0,5144 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
2	Rezultat analize	3,16 ± 0,018	3,56 ± 0,022	1,031 ± 0,001	-0,517 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
3	Rezultat analize	3,10 ± 0,017	3,43 ± 0,021	1,03 ± 0,001	-0,5058 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
4	Rezultat analize	3,12 ± 0,017	3,42 ± 0,021	1,03 ± 0,001	-0,5138 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
5	Rezultat analize	3,86 ± 0,022	3,19 ± 0,019	1,028 ± 0,001	-0,4967 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
6	Rezultat analize	3,14 ± 0,018	3,25 ± 0,020	1,029 ± 0,001	-0,5081 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
7*	Rezultat analize	1,52 ± 0,009	3,46 ± 0,021	1,032 ± 0,001	-0,5137 ± 0,003
	Deklaracija	1,5	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
8	Rezultat analize	3,03 ± 0,017	3,56 ± 0,022	1,031 ± 0,001	-0,5201 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
9	Rezultat analize	3,28 ± 0,018	3,51 ± 0,021	1,031 ± 0,001	-0,5124 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
10	Rezultat analize	3,08 ± 0,017	3,1 ± 0,019	1,029 ± 0,001	-0,5136 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
11	Rezultat analize	3,08 ± 0,017	3,4 ± 0,021	1,03 ± 0,001	-0,5109 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
12*	Rezultat analize	1,53 ± 0,009	3,57 ± 0,022	1,032 ± 0,001	-0,5162 ± 0,003

	Deklaracija	1,5	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
13	Rezultat analize	4,27 ± 0,024	3,73 ± 0,023	1,031 ± 0,001	-0,5204 ± 0,003
	Deklaracija	3,5	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se
14	Rezultat analize	3,13 ± 0,018	3,24 ± 0,020	1,03 ± 0,001	-0,5182 ± 0,003
	Deklaracija	3,2		Ne navodi se	Ne navodi se
15	Rezultat analize	3,32 ± 0,019	3,29 ± 0,020	1,029 ± 0,001	-0,4976 ± 0,003
	Deklaracija	3,2	Ne navodi se	Ne navodi se	Ne navodi se

**Up – proširena mjerna nesigurnost

Uzorci (7*) i (12*) su uzorci mlijeka s 1,50 do 1,8% mliječne masti (djelomično obrano mlijeko)

Usporedbom rezultata analiza i vrijednosti navedenih na deklaraciji proizvoda, samo 4 uzorka mlijeka (26,66%) udovoljavala su zakonskoj regulativi obzirom na udio mliječne masti koju navodi proizvođač. Od ukupno 11 uzoraka mlijeka koji ne udovoljavaju, dva uzorka mlijeka su sadržavala viši udio mliječne masti (uzorci oznake 5 i 13) u odnosu na navedenu vrijednost na deklaraciji proizvoda, dok je u preostalih 9 uzoraka utvrđen niži udio mliječne masti od navedenog.

Nadalje, prema propisanoj vrijednosti za udio bjelančevina prema Uredbi EU (1308/13) od najmanje 2,9% može se zaključiti da su svi uzorci mlijeka bili sukladni.

Isto tako, svi uzorci mlijeka bili su sukladni propisanoj vrijednosti za gustoću mlijeka koja ne smije biti niža od 1,028 g/cm³ pri temperaturi od 20°C.

Dodatno, prema *Pravilniku o mlijeku i mliječnim proizvodima* (NN 64/17), točka ledišta mlijeka ne smije biti viša od 2% od točke ledišta sirovog mlijeka koja iznosi -0,517°C i mora biti približno jednaka prosječnoj točki ledišta sirovog mlijeka zabilježenoj u području podrijetla prikupljenog konzumnog mlijeka. Uzorcima konzumnog mlijeka izmjerena je točka ledišta kao jedan od pokazatelja kvalitete mlijeka i mogućeg patvorenja mlijeka dodatkom vode. Od svih 15 analiziranih uzoraka konzumnog mlijeka, prisutnost vode odnosno patvorenje razvodnjavanjem utvrđeno je u tri uzorka mlijeka, što odgovara 20% analiziranih uzoraka mlijeka. U uzorcima pod oznakama 3, 5 i 15 utvrđen je dodatak vode od 2,17%, 3,93% i 3,75%. Ostalih 12 uzoraka mlijeka udovoljavalo je propisanoj zakonskoj regulativi obzirom na izmjerenu vrijednost točke ledišta.

4.2. Utvrđivanje patvorenja konzumnog mlijeka dodatkom mlijeka u prahu

Proizvodnja mlijeka u prahu uključuje različite tehnološke postupke koji uključuju visoke temperature obrade koje utječu na modifikaciju bjelančevina sirutke sa ciljem dobivanja mlijeka u prahu kao proizvoda željenih fizikalnih i funkcionalnih svojstava i kvalitete. Toplinski režim je neophodan tehnološki postupak u mljekarskoj industriji u cilju osiguravanja mikrobiološki sigurnog proizvoda s produženim rokom trajanja (Patel i Patel, 2015.). Uz temperaturu, tlak i ionsku jakost, uzrokom su različitih stupnjeva denaturacije na toplinu osjetljivih bjelančevina mlijeka, (imunoglobulina i albumina) te laktoferina. Tijekom tehnološkog postupka pasterizacije (72°C/15 sek) bjelančevine se djelomično denaturiraju. β -laktoglobulini i α -laktalbumini denaturiraju se u postupku predgrijavanja (80 do 120°C/2 do 10 min) kojem se podvrgava mlijeko pri proizvodnji mlijeka u prahu kao i za vrijeme sterilizacije (140°C/ 3 do 20 sek) (Sharma i sur., 2012., Patel i Patel, 2015., Poonia i sur., 2017.). Pretpostavlja se da uslijed denaturacije bjelančevina između ostalog dolazi i do izmjena i stvaranja intramolekularnih disulfidnih interakcija i veza uslijed čega se na površini denaturiranih bjelančevina mogu naći reducirajuće skupine iz mlijeka u prahu. Također, pretpostavlja se da plavo obojenje, dodatkom fosfo-molibdenske kiseline uz zagrijavanje na temperaturu vrenja, nastaje zbog reducirajućih skupina bjelančevina mlijeka u prahu budući da ono nedostaje kada se na isti način tretira sirovo ili pasterizirano ili sterilizirano mlijeko (Mishra, 1966., Murthi, 1985.).

U ovom radu provedeno je utvrđivanje patvorenja konzumnog mlijeka iz trgovačke mreže dodatkom mlijeka u prahu modificiranom spektrofotometrijskom metodom. Iz priređenih kalibracijskih uzoraka mlijeka s poznatim udjelima dodanog mlijeka u prahu (tablica 4.4) i njihovih odgovarajućih apsorbancija dobivena je jednadžba kalibracijskog pravca, izraza:

$$y = 0,008 x + 0,4224$$

Pomoću jednadžbe pravca, unošenjem vrijednosti očitanih apsorbancija (y) izračunat je udio dodanog mlijeka u prahu (x) u ispitivanim uzorcima mlijeka.

Tablica 4.4. Kalibracijski uzorci mlijeka s poznatim udjelom dodanog mlijeka u prahu s odgovarajućim apsorbancijama

Kalibracijski uzorak poznatog udjela mlijeka u prahu (%)	ΔA_{620nm}	Vizualna procjena boje
0%	0,350	Svjetlo zelena
5%	0,410	Svjetlo zelena
10%	0,570	Svjetlo zelenoplava
30%	0,730	Srednje plava
50%	0,860	Srednje plava
100%	1,190	Tamno plava

Za 13 analiziranih uzoraka konzumnog mlijeka izračunat je udio mlijeka u prahu od 0%. U uzorcima mlijeka oznake (3) i (10), utvrđene su više vrijednosti apsorbancije, ali se izračunata vrijednost nalazila unutar granice dozvoljenog odstupanja metode od 20%. Rezultati utvrđivanja patvorenja konzumnog mlijeka dodatkom mlijeka u prahu modificiranom spektrofotometrijskom metodom, pokazali su da niti jedan analizirani uzorak konzumnog mlijeka iz trgovačke mreže nije bio patvoren (tablica 4.5.).

Tablica 4.5. Rezultati analize patvorenja konzumnog mlijeka modificiranom spektrofotometrijskom metodom

Oznaka uzorka	ΔA_{620}	Vizualna procjena boje	Mlijeko u prahu (%) [*]
1	0,324	Svjetlo zelena	0
2	0,377	Svjetlo zelena	0
3	0,509	Svjetlo zelena	**
4	0,216	Svjetlo zelena	0
5	0,346	Svjetlo zelena	0
6	0,275	Svjetlo zelena	0
7	0,217	Svjetlo plava	0
8	0,197	Svjetlo zelena	0
9	0,206	Svjetlo zelena	0
10	0,579	Svjetlo zelena	**
11	0,235	Svjetlo zelena	0
12	0,350	Svjetlo zelena	0
13	0,243	Svjetlo zelena	0
14	0,329	Svjetlo zelena	0
15	0,159	Svjetlo zelena	0

* Izračun dodanog mlijeka u prahu izražen u postotcima prema formuli jednadžbe pravca

** Uzorak koji je na granici dozvoljenog odstupanja rezultata metode od 20%.

5. ZAKLJUČAK

Od ukupno 15 analiziranih uzoraka konzumnog mlijeka iz trgovačke mreže, prema propisanoj zakonskoj regulativi i navedenim vrijednostima na oznaci proizvoda, udovoljavala su samo 4 uzorka mlijeka, odnosno 26,66%. Određivanjem točke ledišta konzumnog mlijeka kao pokazatelja patvorenja mlijeka razvodnjavanjem, utvrđeno je patvorenje u 3 uzorka mlijeka (20%) u rasponu od 2,17 do 3,93% dodane vode. Patvorenje mlijeka dodatkom rekonstituiranog mlijeka u prahu, nije utvrđeno niti u jednom analiziranom uzorku. Dobiveni rezultati ukazuju na važnost provođenja kontrole ispravnosti označavanja, kao i kontrole patvorenja mlijeka zbog sprječavanja prijevara u poslovanju s hranom, povećanja točnosti podataka na deklaraciji proizvoda u cilju povećanja zdravstvene ispravnosti hrane, sigurnosti i povjerenja krajnjeg potrošača.

6. LITERATURA

1. Abasiyanik, M.F., Kececi, S. (2016): Qualitative and quantitative detection of milk powder in UHT and pasteurized milk. International Conference on Agricultural and Food Engineering (Cafei 2016) 23-25-August.
2. Antunac, N., Havranek, J. (2013): Mlijeko–kemija, fizika i mikrobiologija. Sveučilišni udžbenik u e-izdanju. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet Zagreb, 3-151.
3. Antunac, N., Mikulec, N. (2018): Senzorska svojstva mlijeka i mliječnih proizvoda. Priručnik. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet. Zagreb, 96-104.
4. Sharma, A., Jana, A.H., Shrikant Chavan, R. (2012): Functionality of milk powders and milk-based powders for end use applications – a review. *Comperhensive reviews in Food Science and Food Safety*, 11, 518-528.
5. Azad, T., Ahmed, S. (2016): Common milk adulteration and their detection techniques. *Food Contamination* 3: 22.
6. Borkova, M., Snašelova, J. (2005): Possibilities of different animal milk detection in milk and dairy products - a review. *Czech Journal of Food Science*, 23(2), 41-50.
7. Bosnić, P. (2003): Svjetska proizvodnja i kvaliteta kravljeg mlijeka. *Mljekarstvo*, 53(1), 37-50.
8. Bulletin of the International Dairy Federation (2018): The World Dairy Situation 2018. Broj 494. 141. Brussels. Belgium.
9. Cho, Y.H., Hong, S.M., Kim, C.H (2012): Determination of lactulose and furosine formation in heated milk as a milk quality indicator. *Korean Journal of Food Science of Animal Resources*. 32(5) 540-544.
10. Damjanović, S., Samaržija, D., Havranek, J. (2006): Metode za dokazivanje patvorenja mlijeka i sira drugim vrstama mlijeka. *Mljekarstvo*, 56(3), 221-232.
11. Državni zavod za statistiku (2018): Proizvodnja mlijeka i mliječnih proizvoda u 2017. godini.
12. Fox, P.F., McSweeney, P.L.H. (1998): *Dairy Chemistry and Biochemistry*. Blackie Academic & Professional, London, 1998.
13. Golc, S., Penca, V. (1987): Krioskopska točka mleka v povezavi z drugimi lastnostmi mleka. *Acta agriculturae Slovenica*, 11, 333-343.
14. Golc Teger, S., Lavrenčič, A., Grahelj, A. (2005): Točka ledišta mlijeka visokoproizvodnih mliječnih krava. *Mljekarstvo* 55(2), 125-138.

15. Guan, Rong-fa, Liu, Dong-hong, Ye, Xing-qian, Yang Kai (2005) Use of fluorometry for determination of skim milk powder adulteration in fresh milk. *Journal of Zhejiang University science* 6B(11):1101-1106.
16. Handford, C.E., Campbell, K., Elliot, C.T. (2016): *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 130-142.
17. Havranek, J. (1995): Značenje mlijeka i mliječnih proizvoda u prehrani - proizvodnja i potrošnja. *Mljekarstvo*, 45(4), 253-261.
18. Hercer, Z., Režek, A. (2006): Prehrambena i funkcionalna svojstva koncentrata i izolata proteina sirutke. *Mljekarstvo* 56(4), 376-396.
19. HRN EN ISO 5764 (2010): Mlijeko - Određivanje točke ledišta - Termistorsko krioskopska metoda (Referentna metoda). Hrvatski zavod za norme. Zagreb.
20. HRN EN ISO/IEC 17025 (2017): Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
21. HRN ISO 9622 (2017): Mlijeko i tekući mliječni proizvodi - Smjernice za primjenu infracrvene spektrometrije u srednjem infracrvenom području. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
22. Janštová, B., Dračková, M., Navrátilová, P., Hadra, L., Vorlová, L. (2007): Freezing point of raw and heattreated goat milk. *Czech Journal of Animal Science* 52(11), 394–398.
23. Ju, C.C., Chou, W.L., Lin, C.W., (1991): Studies on the detection method of reconstituted milk in raw and pasteurized milk through determination of milk RNase activity. *Journal Chinese Society of Animal Science* 20, 103-114.
24. Kartheek, M., Smith, A.A., Muthu, A.K., Manavalan, R. (2011): Determination of adulterants in food: a review. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 3, 629–636.
25. Lan, X.Y., Wang, J.Q., Bu, D.P., Shen, J.S., Zheng, N., Sun. P. (2010): Effects of heating temperatures and addition of reconstituted milk on the heat indicators in milk. *Journal of Food Science: Food Chemistry* 75, 8, C653-C6589, (3-4), 45-53.
26. Lin, G.P., Rau, Y.H., Chen, Y.F., Chou, C.C., Fu, W.G. (2006): Measurements of δD and $d18O$ stable isotope ratios in milk. *Journal of Food Science* 68 (7): 2192-2195.
27. Madkour, M.A.M., Moussa, B. M.I. (1989): The determination of milk powder added to whole milk. *Molecular Nutrition Food Research*. 33(1): 77-82.

28. Manual of Methods of Analysis of Foods Milk And Milk Products (2015): Laboratory Manual 1, Food Safety and Standards Authority of India, Ministry of Health and Family Welfare, Government of India, New Delhi, 25.
29. Milohnoja, M., Valinger, E., Miljković V., Mašek, J. (1989): Posledice mastitisa u proizvodnji i preradi mleka. Zbornik IV Simpozij uma o suzbijanju mastitisa radi povećanja proizvodnje i boljeg kvaliteta mleka, Bled.
30. Miljković, V., Babić, Lj., Katić, V., Mijačević, Z. (1990): Varijacije količine suve materije bez masti u mleku od staje do mlekare. Veterinarski fakultet, Beograd. *Mljekarstvo* 40 (1), 19-23.
31. Mishra, M. (1966): A simple and rapid test for the determination of skim milk powder in whole milk. *Indian Veterinary Journal* 43, 160-161.
32. Moore, J.C., Spink, J., Lipp, M. (2012): Development and application of a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010. *Journal of Food Science* 77, R118–R126.
33. Muangthai, P., Surapat, S. (2003): Free thiol content analysis in heated milk. *Kasetsart Journal Natural Science* 37, 345-352.
34. Murthi, T.N. (1985): Colorimetric determination of skim milk powder and normal milk. *Journal of Food Science Technology* 22, 207-208.
35. Murray, K. R., Bender, A.D., Botham, M.K., Kennelly, J.P., Rodwell, W.V., Weil, A. P. (2011): Harperova ilustrirana biokemija. Medicinska naklada, Zagreb. 123-124.
36. Neumann, C.G, Harris, D.M., Rogers L.M. (2002): Contribution of animal source foods in improving diet quality and function in children in the developing world. *Nutrition Research* 22 193–220.
37. Ohta, T., Toshida, T., Kanzaki, B., Hosono, A., Suyama, K. (2002): Quantitative determination of furosine in cow's milk containing reconstituted skim milk. *Milchwissenschaft*. 57, 70-73.
38. Patel, H., Patel, S. (2015): Technical Report: Understanding the role of dairy proteins in ingredient and product performance (Ed. Robert Beausire), US Dairy Export Council
39. Pedretti, N., Bertrand, D., Semenou, M., Robert, P., Giangiacomo, R. (1993): Application of an experimental design to the detection of foreign substances in milk. *Near Infrared Spectrosc. J.1*, 174-184.

40. Pellegrino, L., De Noni, I., Resmini, P. (1995) :Coupling of lactulose and furosine indices for quality evaluation of sterilized milk. *International Dairy Journal* 5, 647-659.
41. Petrović, M. (1983): Pristup rešavanju higijenskih i ekonomskih problema proizvodnje mleka sistematskom kontrolom infekcija mlečne žlezde, doktorska disertacija, Veterinarski fakultet Beograd.
42. Poonia, A., Jha, A., Sharma, R., Singh, H.B., Rai, A.K., Sharma, N. (2017): Detection of adulteration in milk: A review. *International Journal of Dairy Technology* 70, 23-42.
43. Pravilnik o mlijeku i mliječnim proizvodima (2017). Narodne novine broj 64. Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb.
44. Pravilnik o ugušćenom (kondenziranom) mlijeku i mlijeku u prahu (2007). Narodne novine broj 80. Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva, Zagreb.
45. Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o ugušćenom (kondenziranom) mlijeku i mlijeku u prahu (2011). Narodne novine broj 34. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, Zagreb.
46. Pravilnik o navođenju hranjivih vrijednosti hrane (2009) Narodne novine broj 29. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, Zagreb.
47. Pravilnik o označavanju, reklamiranju i prezentiranju hrane (2011). Narodne novine broj 63. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, Zagreb.
48. Pravilnik o dopuni Pravilnika o označavanju, reklamiranju i prezentiranju hrane (2011). Narodne novine broj 79. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, Zagreb.
49. Pravilnik o izmjenama Pravilnika o označavanju, reklamiranju i prezentiranju hrane (2013). Narodne novine broj 90. Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb.
50. Pravilnik o oznakama zdravstvene ispravnosti i identifikacijskim oznakama hrane životinjskog podrijetla (2015). Narodne novine broj 69. Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb.
51. Pravilnik o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka (2017). Narodne novine broj 27. Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb.
52. Resmini, P., Pellegrino L., Cattaneo, S. (2003): Furosine and other heat-treatment indicators for detecting fraud in milk and milk products. *Review Italian Journal Food of Science* 15, 473-484.

53. Resmini, P., Pellegrino, L., Masotti, F., Tirelli, A. Prati, F. (1992): Detection of reconstituted milk powder in raw and in pasteurized milk by HPLC of furosine. *Science Technology*. 43 (3): 169-186.
54. Sabadoš, D. (1996): Kontrola i ocjenjivanje kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda. Hrvatsko mljekarsko društvo, Zagreb.
55. Samaržija, D. (2015): Fermentirana mlijeka, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb. 122-142.
56. Samaržija, D., Havranek, J. (1993): Granična vrijednost točke ledišta sirovog mlijeka -0,517°C. *Mljekarstvo* 43 (3), 209-213.
57. Santos, P.M., Pereira-Filho, E.R., Rodriguez-Saona, L.E. (2013): Application of hand-held and portable infrared spectrometers in bovine milk analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61(6):1205-1211.
58. Sarić, Z. (2007): Tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda, Poljoprivredni fakultet, Sarajevo, 17-25.
59. Sharma, A., Jana, A.H., Chavan R.S. (2012): Functionality of milk powders and milk-based powders for end use applications – a review. *Comperhensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 11, 518-528.
60. Smith, G. (2003): Dairy processing improving quality. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
61. Spink, J., Moyer, D.C. (2011): Defining the Public Health Threat of Food Fraud. 76, Number 9, *Journal of Food Science* R157-163.
62. Tratnik, Lj. (1998): Mlijeko – tehnologije, biokemija i mikrobiologija, Zagreb, 13-70.
63. Tratnik, Lj., Božanić, R. (2012): Mlijeko i mliječni proizvodi. Sveučilišni udžbenik, Hrvatska mljekarska udruga. Zagreb, 5-50.
64. Uredba komisije EU (2013): Uredba Europskog parlamenta i vijeća. Broj 1308. 17. prosinac.
65. Uredba komisije EU (2011): Uredba Europskog parlamenta i vijeća. Broj 1169. 25. listopad.
66. Uredba komisije EU (2004): Uredba Europskog parlamenta i vijeća. Broj 853. 29. travanj.
67. Van Renterghem, R., De Block, J. (1996): Furosine in consumption milk and milk powders. *International Dairy Journal* 6, 371-3.
68. Vojnović, V. (1964): Metode određivanja proteina u mlijeku. Prehrambeno-tehnološki institut, Zagreb, 106-110.

69. Zachari, P., Šoltes, M., Kasarda, R., Novotny, J., Novikmecova, M., Marcinčakova, D. (2011): Analytical methods for the species identification of milk and milk products. *Mljekarstvo*, 61(3), 199-207.
70. Zakon o hrani (2013) Narodne novine broj 81. Hrvatski Sabor. Zagreb.
71. Zakon o izmjeni Zakona o hrani (2014) Narodne novine broj 14. Hrvatski Sabor. Zagreb.
72. Zakon o poljoprivredi (2015) Narodne novine broj 30. Hrvatski Sabor, Zagreb.
73. Zakon o informiranju potrošača o hrani (2013) Narodne novine broj 56. Hrvatski Sabor. Zagreb.
74. Zakon o izmjeni Zakona o informiranju potrošača o hrani (2014) Narodne novine broj 14. Hrvatski Sabor. Zagreb.
75. Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o informiranju potrošača o hrani (2016) Narodne novine broj 56. Hrvatski Sabor. Zagreb.
76. Zelenakova, L., Židek, R., Čanigova, M. (2010): Reliability of cow casein quantitation in sheep milk and cheese by ELISA method. *Journal of Food Physics*, 22-26.

Životopis

Lorena Zorić rođena je 04. svibnja 1994. godine u Zagrebu, gdje je završila osnovnu školu (2009.). Srednjoškolsko obrazovanje stječe u zagrebačkoj (XII.) općoj gimnaziji. Nakon završenog srednjoškolskog obrazovanja godine 2013. upisuje Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, preddiplomski (Bs) studij Animalne znanosti. Diplomu prvostupnika stekla je 2016. godine, a nakon toga nastavlja obrazovanje na diplomskom (Ms) studiju Proizvodnja i prerada mlijeka. Tijekom osnovnoškolskog i srednjoškolskog obrazovanja paralelno je pohađala program Glazbeno učilište Elly Bašić. Uz slobodno vrijeme bavi se sviranjem, čitanjem knjiga te je uz to veliki obožavatelj životinja.